

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-241076

⑤ Int. Cl.⁴
C 09 D 3/82
// C 08 L 83/00

識別記号
PMQ

庁内整理番号
7224-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)10月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 シリカ系被膜形成用塗布液

⑮ 特 願 昭62-283736

⑯ 出 願 昭62(1987)11月10日

優先権主張 ⑰ 昭61(1986)11月18日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭61-273018

| | | | |
|---------|------------|-----|----------------------|
| ⑳ 発 明 者 | 柏 木 | 栄 一 | 神奈川県川崎市中原区中丸子605番地 |
| ㉑ 発 明 者 | 中 山 | 宗 雄 | 東京都世田谷区代田4丁目2番28号 |
| ㉒ 発 明 者 | 橋 本 | 晃 | 神奈川県横浜市磯子区栗木町474-6 |
| ㉓ 発 明 者 | 西 村 | 俊 博 | 神奈川県川崎市川崎区小田5丁目19番4号 |
| ㉔ 出 願 人 | 東京応化工業株式会社 | | 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 |
| ㉕ 代 理 人 | 弁理士 阿 形 明 | | |

明 細 書

1. 発明の名称 シリカ系被膜形成用塗布液

2. 特許請求の範囲

1 一般式



(式中のR'は炭素数1~3のアルキル基又はフェニル基、Rは炭素数1~3のアルキル基、nは2~4の整数である)

で表わされるアルコキシシラン化合物の中から選ばれた少なくとも2種を有機溶媒中に溶かし、水を加えて触媒の不存在的下に加水分解して成るシリカ系被膜形成用塗布液。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は新規なシリカ系被膜形成用塗布液に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、

半導体基板、ガラス板、金属板、セラミックス板などの基板上にシリカ系被膜を形成させるための塗布液に関するものである。

従来の技術

近年、超LSI製造技術の発展に伴って、高集積化、高速化、多機能化のための多層配線技術に関する高度の要求がなされるようになってきた。例えば、超LSIの製造においては、基板上に配線パターンや絶縁膜を形成することが必要であるが、この際、基板上に段差を生じ、このような段差を有する基板上に、さらに配線パターンなどを形成しようとする、この段差により微細配線パターンの正確な形成が妨げられるため、このような段差をなくす平坦化処理が不可欠となつている。

従来、このような基板上の段差をなくす平坦化処理技術としては、例えばアルコールを主体とする有機溶媒中にシラノールを溶解して塗布液を調製し、この塗布液を段差を有する表面に段差の凹部を埋め、かつ全面を覆うべく塗布したのち、熱処理によりシリカ系被膜を形成させて平坦化する、

いわゆるスピノングラス法(800塗布法)が、一般に実用化されているが、この方法においては、得られた被膜が完全な無機質であり、信頼性が高い反面、表面の段差を平坦化するに十分な厚膜にした場合、クラックを生じる傾向があるため化学蒸着膜の併用が必要になるという問題がある。

他方、厚膜を形成させる方法として、シリコンラダー系のような有機系材料を用いる方法も知られているが、この方法は、得られる被膜が300～400℃程度の温度で分解しやすく、耐熱性、耐湿性に劣るという欠点を有している。

その他、基板中に水素、酸素、窒素などの残留ガスを含まないように基板を軽く荷電粒子でたたきながら被膜を形成する、いわゆるバイアスパッタリング法も知られており、この方法は微細な部分での平坦化に適しているが、膜の累積過程において、下地基板に損傷を与えるという欠点がある。

発明が解決しようとする問題点

本発明は、このような従来方法の欠点を改良し、

なんら障害なしに容易に厚膜を形成することができ、しかも、耐熱性、耐湿性に優れた被膜を与えうる新規な塗布液を提供することを目的としてなされたものである。

問題点を解決するための手段

本発明者らは、厚膜ができ、かつ耐熱性及び耐湿性に優れた被膜形成用塗布液を開発するために、種々研究を重ねた結果、特定のアルコキシシラン化合物少なくとも2種を、有機溶媒中で、触媒の不存在下、水により加水分解して得られる溶液により、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、一般式



(式中のR'は炭素数1～3のアルキル基又はフェニル基、Rは炭素数1～3のアルキル基、nは2～4の整数である)

で表わされるアルコキシシラン化合物の中から選ばれた少なくとも2種を有機溶媒中に溶かし、水

を加えて触媒の不存在下に加水分解して成るシリカ系被膜形成用塗布液を提供するものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明塗布液において使用される前記一般式(I)で表わされるアルコキシシラン化合物としては、一般式



及び



(式中のR'及びRは前記と同じ意味をもつ)

で表わされる化合物が挙げられ、具体的にはモノメチル^{トリ}メトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、モノメチルトリプロポキシシラン、モノエチルトリメトキシシラン、モノエチルトリエトキシシラン、モノエチルトリプロポキシシラン、モノプロピルトリメトキシシラン、モノプロピルトリエトキシシラン、モノプロピルトリプロポキシシラン、モノフェニルトリメトキシシラン、モノ

フェニルトリエトキシシラン、モノフェニルトリプロポキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジプロポキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジプロポキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシランなどを例示することができる。

本発明塗布液においては、これらのアルコキシシラン化合物は2種以上組み合わせる必要がある。その組合せについては特に制限はなく、任意の組合せを用いることができるが、実用上好ましい組合せとしては、R'Si(OR)₃とR'₂Si(OR)₂とSi(OR)₄との組合せ、R'Si(OR)₃とSi(OR)₄との組合せ、Si(OR)₄とR'₂Si(OR)₂との組合せを挙げることができる。

塗布液の調製に、Si(OR)₄のみを用いる場合、

得られる塗布液の粘性が不足し、1回の塗布ではせいぜい0.4 μm の厚さの被膜が得られるにすぎず、厚膜を形成させるには、多数の塗布操作を繰り返さなければならない上に、得られる被膜はクラックが生じたり、基板との密着力が不十分であつたりして、実用に供しえないものとなる。これに対し、該 $\text{Si}(\text{OR})_4$ に、 $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ や $\text{R}'_2\text{Si}(\text{OR})_2$ を組み合わせると、加水分解後にまだ有機基が残存するため、得られる塗布液は適度の粘性を有し、1回の塗布で1 μm 又はそれ以上の膜厚を与えることができる上に、クラックの発生がなく、かつ基板との密着性に優れた均一で平坦なシリカ系被膜を形成することができる。

本発明塗布液におけるアルコキシシラン化合物の混合割合については、 $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ 、 $\text{R}'_2\text{Si}(\text{OR})_2$ 、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ の各化合物において、 $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ 1モル当り、 $\text{R}'_2\text{Si}(\text{OR})_2$ 0~2モル、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 0.5~5モルが好ましく、また $\text{R}'_2\text{Si}(\text{OR})_2$ と $\text{Si}(\text{OR})_4$ との組合せでは、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 1モル当り、 $\text{R}'_2\text{Si}(\text{OR})_2$ 0.2~2モルの割合で用いるのが好ましい。ここ

ールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテルのようなエーテル類、酢酸、プロピオン酸のような脂肪酸などを挙げることができるが、これらの中で一価アルコール及びエーテル類が好適である。これらの有機溶媒はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、また、その使用量については、通常アルコキシシラン化合物100重量部当り、50~100重量部の割合で用いられる。

本発明塗布液において用いられる前記一般式(I)で表わされるアルコキシシラン化合物は、単独でも加水分解できることは知られているが、本発明塗布液の調製では、前記一般式(I)で表わされるアルコキシシラン化合物の少なくとも2種を組み合わせ、前記有機溶媒中で加水分解することが必要である。前記一般式(I)で表わされる化合物を単独で加水分解したものを混合して得られる溶液を、

でアルコキシシラン混合物中の $\text{Si}(\text{OR})_4$ の量が多くなると形成される被膜は厚膜とならず、また被膜にクラックが生じやすくなるため好ましくない。一方、 $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ や $\text{R}'_2\text{Si}(\text{OR})_2$ が多くなると耐熱性、耐湿性に優れた被膜を得ることができず、実用上好ましくない。

本発明塗布液において、実用上特に好ましいアルコキシシラン化合物の組合せとしては、モノメチルトリメトキシシラン1モル部とテトラメトキシシラン1~3モル部との組合せを挙げることができる。

本発明塗布液においては、前記のアルコキシシラン化合物2種以上を有機溶媒中で加水分解するが、この際に使用する有機溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールのような一価アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールのような多価アルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコ

シリカ系被膜形成用塗布液として被膜を形成した場合には、該被膜は白濁しやすい上、むらを生じるため好ましくない。

また、本発明塗布液の調製の際の加水分解は、触媒の不存在下で行われることを特徴とし、従来慣用的に使用されている加水分解用触媒を用いることなく、水のみによつて行うことが必要である。この場合、アルコキシシラン化合物の混合物を含む有機溶媒中に、該アルコキシシラン化合物の混合物の合計モルに対し2~5倍モル量の水を加え、かきまぜながら、室温下で加水分解させる。この反応は通常20~120時間程度で完了する。また、80℃を超えない加熱温度で、アルコキシシラン化合物の混合物を含む有機溶媒に水を滴下して反応させることにより、短い反応時間で反応を完了させることもできる。

このようにして調製された塗布液は、このままでも使用できるが、塗布液中の固形分濃度(近似的には塗布液中の SiO_2 換算濃度)の調整のため、希釈溶媒で希釈してから使用してもよい。この場合の希釈溶媒としては、前記した有機溶媒の他に、

例えばアセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルのようなエステル類などを挙げることができる。これらの希釈溶媒は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明塗布液は、例えば半導体基板、ガラス板、金属板、セラミックス板のような基板上に、スピナー法、ロールコーター法、浸せき引上げ法、スプレー法、スクリーン印刷法、刷毛塗り法などで塗布し、250～500℃程度の温度で熱処理することにより、耐熱性、耐湿性の優れた平滑で均一なシリカ系被膜を形成させることができる。

発明の効果

本発明塗布液は、安定性が良好である上に、1回の塗布で膜厚1μm又はそれ以上の、耐熱性及び耐湿性に^{優れた}被膜を与えることができるという利点があり、しかもこのようにして形成された被膜は化学蒸着膜やアルミニウム配線に対し良好な親和性を示すので、超LSI製造用の段差平坦化剤、多層

1.0μmのクラックやピンホールのない均一な被膜が形成された。

実施例2

モノメチルトリメトキシシラン136g(1モル)とテトラメトキシシラン304g(2モル)を混合し、プロピレングリコールモノローブピルエーテル278gに加えかきまぜる。次に純水198g(11モル)をゆつくり滴下させたのち、約6時間かきまぜ、その後室温で5日間静置させて得られる溶液を塗布液(固形分濃度20重量%)として使用した以外は、すべて実施例1と同様な操作により被膜を形成させたところ膜厚1.0μmのクラックやピンホールのない均一な被膜が得られた。

実施例3

モノメチルトリメトキシシラン136g(1モル)とテトラメトキシシラン456g(3モル)を混合し、n-ブチルアルコール354gに加えかきまぜる。次に純水270g(15モル)をゆつくり滴下させたのち、約6時間かきまぜ、その後室温で5日間静置させて得られる溶液を塗布液(固形分濃

レジスト法における中間マスク剤、アルミニウムドライエッチングにおける吸光層及びマスク層形成剤として好適である。

実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

モノメチルトリメトキシシラン136g(1モル)とテトラメトキシシラン152g(1モル)を混合し、エチレングリコールモノローブチルエーテル220gに加えかきまぜる。次に純水108g(6モル)をゆつくり滴下させたのち、約6時間かきまぜ、その後室温で5日間静置させて得られる溶液を塗布液とした。この塗布液の固形分濃度、すなわち塗布液を蒸発乾固することによつて得られる固形分の塗布液に対する濃度(近似的には、塗布液中のSiO₂換算濃度)は20重量%であつた。

この塗布液を、4インチシリコンウエハー上にスピナーにより2000rpmで60秒間回転塗布し、450℃で30分間熱処理したところ膜厚

度20重量%)として使用した以外は、すべて実施例1と同様の操作により被膜を形成させたところ膜厚1.1μmのクラックやピンホールのない均一な被膜が得られた。

実施例4

4インチシリコンウエハー上に気相形成法によりSiO₂被膜を0.7μmの膜厚で形成させ、次いで通常のホトリソグラフィ法により該SiO₂被膜をパターニングすることで、シリコンウエハー上に0.7μmの段差を有する基板を作成した。

上記基板上に実施例1で調製した塗布液を、4000rpmで60秒間スピナーにより回転塗布したところ、その塗膜は段差を完全に埋めその表面は平坦化されていた。次いで、450℃で30分間の熱処理によりクラックやピンホールのない均一な被膜が形成された。

実施例5

ジメチルジメトキシシラン120g(1モル)とモノメチルトリメトキシシラン136g(1モル)とテトラメトキシシラン152g(1モル)を混合

し、ブチルアルコール 300 g に加えかきまぜる。次に純水 162 g (9 モル) をゆつくり滴下させたのち、約 5 時間かきまぜ、その後室温で 5 日間静置させて得た溶液に、ブチルアルコールを加えて、固形分濃度を 15 重量% に調整して塗布液とした。

この塗布液を、4 インチシリコンウエハー上にスピナーにより 2000 rpm で 30 秒間回転塗布し、430℃ で 60 分間熱処理したところ、膜厚 1.0 μm のクラックやピンホールのない均一な被膜が形成された。

実施例 6

ジメチルジエトキシシラン 74 g (0.5 モル) とモノフェニルトリメトキシシラン 198 g (1 モル) とテトラプロポキシシラン 264 g (1 モル) を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル 500 g に加えかきまぜる。次いでこの混合液を 60℃ に保ちながら、純水 180 g (10 モル) をゆつくり滴下させたのち、約 6 時間かきまぜ、その後室温で 4 日間静置させて得た溶液に、プロピルアルコールを加えて、固形分濃度を 10 重量

% に調整して塗布液とした。

この塗布液をガラス基板に引き上げ速度 30 cm/min で浸せき法により塗布し、450℃ で 60 分間熱処理したところ、膜厚 1.5 μm のクラックやピンホールのない均一な被膜が形成された。

実施例 7

モノエチルトリメトキシシラン 150 g (1 モル) とテトラエトキシシラン 416 g (2 モル) を混合し、プロピルアルコール 500 g に加えかきまぜる。次いで純水 162 g (9 モル) をゆつくり滴下させたのち、約 6 時間かきまぜ、その後室温で 5 日間静置させて得た溶液に、エチレングリコールモノメチルエーテルを加えて固形分濃度を 17 重量% に調整して塗布液とした。

この塗布液を 4 インチシリコンウエハー上にスピナーにより 2000 rpm で 30 秒間回転塗布し、400℃ で 30 分間熱処理したところ、膜厚 1.2 μm のクラックやピンホールのない均一な被膜が形成された。

実施例 8

の温度以下では全く重量変化のないことが確かめられ耐熱性に優れたシリカ系被膜が形成できることが確認された。

比較例 1

モノメチルトリエトキシシラン 272 g (2 モル) を、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル 200 g に加えかきまぜる。次に純水 108 g (6 モル) をゆつくり滴下させたのち、約 6 時間かきまぜ、その後室温で 5 日間静置させて得られる溶液を塗布液 (固形分濃度 20 重量%) として使用した以外は、すべて実施例 1 と同様な操作により被膜を形成させたところ、膜厚は 0.5 μm であつた。また、実施例 9 と同様にして耐熱性を調べたところ、耐熱性に劣るものであつた。

比較例 2

テトラメトキシシラン 304 g (2 モル) を、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル 300 g に加えかきまぜる。次に純水 144 g (8 モル) をゆつくり滴下させたのち、約 6 時間かきまぜ、その後室温で 5 日間静置させて得られる溶液を塗

モノメチルトリエトキシシラン 178 g (1 モル) とテトラメトキシシラン 456 g (3 モル) を混合し、エチレングリコールモノメチルエーテル 400 g に加えかきまぜる。次いでこの混合液を 60℃ に保ちながら、純水 216 g (12 モル) をゆつくり滴下させたのち、約 5 時間かきまぜ、その後室温で 5 日間静置させて得た溶液に、メチルアルコールを加えて固形分濃度 10 重量% に調整して塗布液とした。

この塗布液をガラス基板に引き上げ速度 30 cm/min で浸せき法により塗布し、450℃ で 60 分間熱処理したところ、膜厚 1.0 μm のクラックやピンホールのない均一な被膜が形成された。

実施例 9

実施例 1 ~ 3 及び 5 ~ 8 で調製されたシリカ系被膜形成用塗布液の耐熱性を調べるため、それぞれの塗布液を 150℃ で 20 分間乾燥して得られた乾燥物を、熱重量分析器を使用し、1 分間に 5℃ という昇温速度で連続加熱し、重量変化を生ずる温度を測定したところ、いずれの乾燥物も 550℃

布液（固形分濃度20重量%）として使用した以外は、すべて実施例1と同様な操作により被膜を形成させたところ、膜厚は $0.4\mu\text{m}$ で、被膜にはクラックが確認され、実用性のない被膜であつた。

特許出願人 東京応化工業株式会社

代理人 阿 形 明